

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19820081153043

UDC _____

厦 门 大 学

_____ 硕 士 _____ 学 位 论 文

氧化锌薄膜光学各向异性和电光效应的研究

Study on optical anisotropy and electro-optical effects of ZnO film

张 斌 恩

指导教师姓名: 李书平 教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ☒ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

21 世纪是信息技术时代, 材料则是推动信息的原动力, 半导体材料的研究和开发一直是人们研究的重点之一。ZnO 半导体材料是继 GaN 和 SiC 之后的又一种第三代半导体材料, 其在晶格常数和禁带宽度等方面与 GaN 很相近。ZnO 和 GaN 相比具有很多优点, 例如, 具有更高的熔点、更高的化学稳定性、更强的抗辐射能力、更高的激子束缚能、更低的制作成本、更丰富的源材料、更多的匹配衬底材料以及更好的光电集成特性。因此, ZnO 是一种用于短波长光电器件的理想材料, 极具开发和应用价值, 开展氧化锌薄膜光学各向异性和电光效应的研究将有利于人们深入了解 ZnO 基半导体材料的性质, 为 ZnO 基半导体材料在短波长光电器件中的应用奠定扎实的基础。

本文使用分子束外延生长方法 (MBE) 在蓝宝石 (0001) 面上生长了本征 ZnO 薄膜; 使用金属有机物气相外延方法 (MOVPE) 在蓝宝石 (0001) 面上生长了 n 型 GaN 薄膜, 并以 n 型 GaN 薄膜为基底, 用 MBE 方法进一步生长 ZnO、MgO、以及不同厚度的 MgO/ZnO 超晶格薄膜样品。接着, 对样品进行 AFM、SEM、PL、以及透射谱表征。AFM 结果表明各个样品表面都较为平整, 粗糙度都较小。PL 谱和透射谱的测试结果表明 n 型 GaN 薄膜的外延质量较好, 在 n 型 GaN 薄膜上成功制备了 ZnO 和超晶格的层状薄膜结构。使用扫描电子显微镜 (SEM) 对 n-GaN、MgO、以及 ZnO 样品的厚度做了测试, 测试结果与各样品设计厚度基本符合, 为电光系数的测量提供了一个相对准确的厚度参数初值。

本文重点是使用椭圆偏振光谱仪分别在 60° 、 65° 和 70° 三个不同的入射角对 ZnO 样品进行测试, 获得了不同角度下的原始数据。结合样品的实际情况, 建立了由表面层、平整层、缓冲层、以及衬底层四层组成的样品物理结构模型。分析并比较了 Sellmeier、Cauchy、Tanguy Extend 等色散公式的优缺点, 并采用 Tanguy Extended 色散公式描述 ZnO 薄膜材料的全波段色散关系。首先将 ZnO 样品看作各向同性的材料进行拟合, 结果表明, 对于不同的入射角, 标准差 χ^2 值都小于 0.10, 拟合的各层厚度值与样品实验制备的厚度经验值相吻合。ZnO 薄膜的禁带宽度 E_g 均在 3.30-3.40 eV 范围内, 与实验值接近; 激子束缚能 R 值约为 60.00 meV, 与他人的结果一致。说明本文所构建的物理结构模型合理, 选用的 Tanguy Extended 色散公式能较好地描述 ZnO 半导体材料的光学性质, 尤其是带

边附近的特性。

分析不同角度的拟合结果可以看出，随着入射角度的增大，带隙 E_g 和激子束缚能 R 递增；折射率变小而消光系数增大。这些物理参量随入射角度有规律变化，反映了 ZnO 薄膜具有较强的各向异性。因而，本文进一步将 ZnO 平整层看作具有各向异性的介质材料对 ZnO 薄膜的 70° 椭偏谱进行拟合。拟合结果表明，将 ZnO 平整层看作各向异性介质与各向同性介质在厚度、带隙与束缚能等方面没有明显差别， o 光、 e 光的带隙与束缚能分别处于将 ZnO 平整层看作各向同性介质的带隙与束缚能的两端，也较为合理。

本文同时给出了各向同性与各向异性 ZnO 薄膜材料的折射率和消光系数的关系。从拟合结果可知， o 光、 e 光的折射率和消光系数是有差别的，将 ZnO 平整层当作具有各向同性介质的拟合结果介于 o 光、 e 光的结果之间。 o 光折射率比 e 光折射率大，带隙之上波段的 o 光消光系数比 e 光消光系数小，且差距随着能量的增大有逐渐增大的趋势。表明本文的 ZnO 样品确实具有各向异性，在带隙之上的波段会表现得更明显。对光学常数 n 和 k 要求严格的 ZnO 薄膜材料紫外波段器件，则应将 ZnO 薄膜材料看作各向异性介质，这样设计出来的器件性能更可靠。

最后，本文尝试用椭圆偏振光谱仪对几种薄膜的电光系数进行精确的测量。提出了测量思路，也尝试测量了各样品电光效应，从椭圆偏振光谱仪原始数据可以发现，ZnO 薄膜和 MgO/ZnO 超晶格薄膜能产生电光效应，而 MgO 薄膜则不能，与前人研究理论相吻合。

关键词：ZnO 薄膜；各向异性；电光效应；

Abstract

The 21st century is the age of information technology, whereas materials provide the impulsion for information promotion. Research and development of semiconductors has always been one of the major research fields. ZnO is another kind of the third generation semiconductors following GaN and SiC, which is similar to GaN in many aspects such as lattice constant and energy gap. However, ZnO has many advantages over GaN, for example, higher melting point, higher chemical stability, stronger radioresistance, higher exciton binding energy, lower facture cost, richer original material, more suited sustrate and better optical integration. Consequently, ZnO is the perfect material for short wavelength photoelectricity device, which possesses great value in development and application. Research on the optical anisotropy and electro-optic effect of ZnO films contributes to deeply understanding the prosperities of semiconductors based on ZnO and lays a firm foundation for the application of semiconductors based on ZnO in short wavelength optic-electric devices.

Intrinsic ZnO film was growed on sapphire substrate(0001) by molecular beam epitaxy(MBE); n-doped GaN film was factured on sapphire substrate(0001) using meatal- organic vapor phase epitaxy (MOVPE); and ZnO film, MgO film, different MgO/ZnO superlattice film were made on the n-doped GaN film by MBE. Then they were characterized by atomic force microscope(AFM), scanning electron microscope (SEM), photoluminescence(PL), and transmission spectrum. The results of AFM show that the surface of all the samples are smooth, and the results of PL and TS for every sample demonstrate that crystal quality of n-doped GaN film is good and the layer structure of ZnO film and MgO/ZnO superlattice films were factured successfully. The thickness of n-doped GaN film, MgO film, and ZnO film were measured by SEM. The results consist with samples' thickness designed, for measurement of electro-optic coefficient provides accurate initial value of thickness.

ZnO film was measured in three different incident angels 60° , 65° , and 70° by spectroscopic ellipsometry (SE) , and initial data was gained. Then four layers physical structure mode containing surface layer, smooth layer, buffer layer,and substrate was built. The advantages and disadvantages of Sellmeier, Cauchy, and Tanguy Extend dispersion formula were analysed and compared, then the dispersion relationship of ZnO film in whole wavelength was described by Tanguy Extend

dispersion formula. ZnO film was fitted as optical isotropy. The fitting result show that standard deviation χ^2 less than 1 in three different incident angles and several layer thickness fitted accord with empirical value growed. Bandgap of ZnO film are all in range of 3.30eV to 3.40eV, which is closed to experimental value; exciton binding energy is 60meV, which consistent with other people's result. So the physic structure mode built were right, Tanguy Extended dispersion formula chose can describe well quality of ZnO film, especially near band edge.

The fitting result were analysed ,and the bandgap E_g and exciton binding energy R all increased; refractive index decreased and extinction coefficient increased. All of these are changed regularly ,which reflects that ZnO film owns strong optical anisotropy. So SE spectrum of ZnO film about smooth layer was fitted as optical anisotropy in 70° . The fitted result for smooth layer as optical anisotropy is near to one as optical isotropy in thickness, bandgap, and exciton binding energy. The bandgap and exciton bound whose ZnO film as optical isotropy are between in and bandgap and exciton binding energy of ordinary (o) light and extralordinary (e) , which is reasonable.

Anisotropic and isotropic refractive index decreased and extinction coefficient were given in this letter. We can find that refractive index decreased and extinction coefficient of o -light and e -light are different, refractive index and extinction coefficient of smooth layer as isotropy are between the results of o -light and e -light. Refractive index of o -light is larger than one of e -light, and extinction coefficient of o -light is less than one of e -light above bandgap, and that difference value is more and more big with photon energy. All of these can indicate that ZnO film really possess strong anisotropy, especially above bandgap. ZnO film should be regard as anisotropic medium for ultraviolet device of ZnO film wich is strict with n and k . Only do it, the device is more reliable.

Finally, this thesis attempts to make accurate measurements of electro-optic coefficients of several films by spectroscopic ellipsometry. This thesis puts forward the model for measurement and also tries to measure the electro-optic effects of samples. The raw data obtained from spectroscopic ellipsometry show that ZnO films and MgO/ZnO films can generate electro-optic effects, whereas MgO films can not, which is consisitent with the theories of previous studies.

Keywords: ZnO film; anisotropy; Electro-optic effect.

目 录

绪论.....	1
引言	1
论文构架	1
参考文献	3
第一章 ZnO 半导体简介	5
1.1 ZnO 晶体结构	5
1.2 ZnO 晶体基本性质	6
1.3 ZnO 光学各向异性	6
1.4 ZnO 电光效应	7
1.5 小结	8
参考文献	9
第二章 实验样品生长和表征	11
2.1 薄膜晶体生长方法	11
2.1.1 分子束外延生长 (MBE)	11
2.1.2 金属有机物气相外延 (MOVPE)	12
2.2 本文样品制备过程	14
2.2.1 光学各向异性 ZnO 样品制备过程	14
2.2.2 电光效应样品制备过程.....	15
2.3 样品的表征	17
2.3.1 原子力显微镜 (AFM)	17
2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM)	19
2.3.3 光致发光 (PL)	21
2.3.4 透射谱.....	22
2.4 小结	23
参考文献	23
第三章 ZnO 薄膜光学各向异性的研究	25
3.1 ZnO 薄膜光学各向异性	25
3.2 ZnO 薄膜光学各向异性的测量	27

3.2.1 椭圆偏振光谱仪工作原理.....	27
3.2.2 光学各向异性椭偏测量.....	33
3.3 小结	40
参考文献	41
第四章 ZnO 薄膜电光效应的研究	43
4.1 电光效应理论基础	43
4.2 电光效应的测量	47
4.2.1 椭偏数据的获取.....	48
4.2.2 电光效应测量.....	51
4.3 小结	54
参考文献	55
第五章 总结与展望	57
硕士期间发表的论文	59
致谢.....	61

Contents

Introduction	1
Quotes	1
Papers framework	1
References	3
1. Brief introduction of ZnO	5
1.1 ZnO crystal structure	5
1.2 Basic properties of ZnO crystal	6
1.3 optical anisotropy of ZnO crystal	6
1.4 Electro-optic effect of ZnO crystal	7
1.5 Summary	8
References	9
2. The growth and characterization method	11
2.1 Growth method of film crystal	11
2.1.1 Molecular beam epitaxy(MBE)	11
2.1.2 Metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE)	12
2.2 Sample preparation	14
2.2.1 Sample preparation about optical anisotropy	14
2.2.2 Sample preparation about electro-optic effect	15
2.3 Samples of characterization	17
2.3.1 Atomic force microscope(AFM)	17
2.3.2 Scanning electron microscope (SEM)	19
2.3.3 Photoluminescence (PL)	21
2.3.4 Transmission spectrum	22
2.4 Summary	23
References	23
3. Research of ZnO films optical anisotropy	25
3.1 ZnO films optical anisotropy	25
3.2 Measurment of ZnO films optical anisotropy	27
3.2.1 Measuring principle spectroscopic ellipsometry(SE)	27
3.2.2 Measuring of optical anisotropy by SE	33
3.3 Summary	40

References.....	41
4. Electro-optic effect of ZnO.....	43
4.1 Theory of electro-optic effect	43
4.2 Measurment of electro-optic effect.....	47
4.2.1 Data acquisition of SE	48
4.2.2 Measurment of electro-optic effect	51
4.3 Summary.....	54
Reference	55
5. Summary and prospect	57
Publications	59
Acknowledgement.....	61

绪 论

引言

21 世纪是信息技术时代，材料则是推动信息的原动力，半导体材料的研究和开发一直是人们研究的重点之一。以 Si 为代表的第一代半导体推动人类进入了以集成电路为核心的微电子时代。然而 Si 材料的带隙较窄、电子迁移率和击穿电压较低，新型半导体材料的出现势在必行。以 GaAs 为代表的第二代半导体使半导体材料的应用进入到光电子时代，其杰出的代表就是半导体红外激光器和高亮度的红光发光二极管，它们在光通信和光信息处理等领域起到了不可替代的作用，极大促进了 VCD、DVD、以及多媒体技术的发展。

第三代半导体是以 GaN 材料 p 型掺杂突破为起点，以高亮度的蓝光发光二极管和激光二极管研制成功为标志，主要代表性材料有 GaN、SiC 以及 ZnO。和第二代半导体材料相比，GaN 具有带隙大、材料强度大、耐高温、耐缺陷、以及不易老化等优点，因此，可以用它制作大功率、高温、高频、以及短波长发光器件。SiC 具有优良的热学、电学、力学以及化学性质，然而，它的晶相很多，单晶生长困难，成本高。而 ZnO 在晶格常数和禁带宽度等方面与 GaN 很相近，比 GaN 材料具有更高的熔点、更高的化学稳定性、更强的抗辐射能力、更高的激子束缚能、更低的制作成本、更丰富的源材料、更多的匹配衬底材料以及更好的光电集成等特性。因此，ZnO 是一种用于短波长光电器件的理想材料，虽然存在 p 型掺杂困难等问题，但极具开发和应用前景。因而开展氧化锌薄膜光学各向异性和电光效应的研究将有利于人们深入了解 ZnO 基半导体材料的性质，为 ZnO 基半导体材料在短波长光电器件中的应用奠定扎实的基础^[1]。

论文构架

本论文围绕 ZnO 基半导体材料的光学各向异性和电光效应进行研究。首先，通过 MOVPE、MBE 等方法制备相关 ZnO 基半导体样品，并使用 AFM、SEM、PL 等手段检验样品的制备质量。其次，在全光谱范围内，对 ZnO 基薄膜的光学各向异性进行了研究，探索了材料的各向异性在带隙和激子束缚能方面的具体表现，并结合能带理论等微观机制对其进行了分析；最后，测量了 ZnO、MgO、以及由它们组成的超晶格电光效应。本文将分为如下几章：

第一章：介绍了ZnO基半导体晶体结构及其一些基本性质；阐明了光学各向异性的机制原理；介绍了ZnO基电光效应目前进展与挑战。

第二章：介绍了ZnO基材料的生长过程；介绍了本文样品用到的一些表征手段及表征结果。

第三章：详细介绍了光学各向异性测量过程和结果。

第四章：ZnO基半导体的线性电光（Pockels）效应探索。

第五章：总结与展望。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库